

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

340 Brannon Street, 5th Floor  
San Francisco, CA 94107  
tel: 415-512-8800  
fax: 415-512-8982

TRANSLATION FROM JAPANESE

- (19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)  
(12) Unexamined Patent Gazette (A)  
(11) Unexamined Patent Application (Kokai) No. 8-20659  
(43) Disclosure Date: January 23, 1996

---

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	Class. Symbols	Internal Office Registr. Nos.	F I	Technical Classification Field
C 08 J 9/00 H 01 M 2/16 //C 08 L 23:02	CES	A P		

Request for Examination: Not yet submitted  
(Total of 6 pages [in original])

Number of Claims: 11 FD

- 
- (21) Application No.: 6-180606  
(22) Filing Date: July 8, 1994  
(71) Applicant: 000002901 (Daicel Chemical Industries, Ltd.)  
(72) Inventor: Masafumi Eguchi  
(74) Agent: Michio Kuwata, Patent Attorney (and one other)
- 

(54) [ Title of the Invention ] **Microporous Membrane, Manufacturing Method  
Therefor, and Separator for Nonaqueous Electrolyte  
Cell**

(57) [ Summary ]

[ Object ] To obtain a microporous membrane that is highly responsive to temperature increases, has a fine, uniform porous structure, and can be used for lithium cell separators and the like.

[ Composition ] A film containing 100 weight parts of polyethylene or another crystalline base polymer and 2 to 15 weight parts of a low-molecular-weight material similar to the base polymer is first stretched at a low temperature close to room

temperature, and is then uniaxially stretched under heating, yielding a microporous membrane. Low-molecular-weight polyethylene wax can be cited as an example of a low-molecular-weight material.

[ Claims ]

[ Claim 1 ] A stretched microporous membrane, containing a crystalline base polymer and a low-molecular-weight material similar to this polymer.

[ Claim 2 ] A microporous membrane as defined in Claim 1, wherein the crystalline base polymer is an olefin-based polymer, and said low-molecular-weight material is a hydrocarbon that is liquid or solid at room temperature.

[ Claim 3 ] A microporous membrane as defined in Claim 1, wherein said low-molecular-weight material is liquid paraffin or an aliphatic hydrocarbon wax.

[ Claim 4 ] A microporous membrane as defined in Claim 3, wherein the aliphatic hydrocarbon wax is paraffin wax or a low-molecular-weight polyethylene wax.

[ Claim 5 ] A microporous membrane as defined in Claim 1, wherein said low-molecular-weight material is solid at room temperature, and the melting point thereof is lower than the melting point of the base polymer.

[ Claim 6 ] A microporous membrane as defined in Claim 1, wherein the content of said low-molecular-weight material is 2 to 15 weight parts per 100 weight parts base polymer.

[ Claim 7 ] A microporous membrane as defined in Claim 1, wherein the content of the low-molecular-weight polyethylene wax with an average molecular weight of 1000 to 10,000 is 4 to 12 weight parts per 100 weight parts polyethylene or polypropylene.

[ Claim 8 ] A microporous membrane as defined in Claim 1, wherein the mean pore width in the stretching direction is 0.01 to 1.0  $\mu\text{m}$ , the mean pore width in the direction orthogonal to the stretching direction is 0.005 to 0.5  $\mu\text{m}$ , the Gurley value is 10 to 60 s/10  $\text{cm}^3$ , and the porosity is 20 to 70%.

[ Claim 9 ] A separator for a nonaqueous electrolyte cell, composed of a microporous membrane as defined in Claim 1.

[ Claim 10 ] A method for manufacturing a microporous membrane, comprising stretching a sheet or film containing a crystalline base polymer and a low-molecular-weight material similar to said base polymer.

[ Claim 11 ] A method for manufacturing a microporous membrane as defined in Claim 10, wherein a composition containing said base polymer and said low-molecular-weight material is extrusion-molded in the molten state; uniaxially stretched at a temperature of  $-20^{\circ}\text{C}$  to  $50^{\circ}\text{C}$  and a draw ratio of 1.2 to 3.0; stretched at a temperature of  $(T_m - 50)^{\circ}\text{C}$  to  $(T_m - 5)^{\circ}\text{C}$ , where  $T_m$  is the melting point of the base polymer, at a draw ratio of 1.1 to 3.0 in the same direction as said stretching direction; and subjected to heat setting.

#### [ Detailed Description of the Invention ]

[ 0001 ]

[ Technological Field of the Invention ] The present invention relates to a microporous membrane that may, for example, be used as a separator for a lithium cell or other nonaqueous electrolyte cell, and to a manufacturing method therefor.

[ 0002 ]

[ Prior Art ] Advantages of nonaqueous electrolyte cells in which lithium or another light metal is used as the negative electrode include low self-discharge and an energy density that is two to three times higher than that of a conventional lead or nickel-cadmium cell. These nonaqueous electrolyte cells have therefore attracted attention as primary and secondary cells for large-current applications.

[ 0003 ] Cells obtained using highly reactive lithium or the like for the negative electrode are disadvantageous, however, in that nonaqueous electrolytes must be used. This results in low mobility and makes it difficult to obtain large currents. In view of this, it has been proposed to use spiral electrodes in which a microporous membrane is placed as a separator between the positive electrode and negative electrode, and the assembly is configured as a spiral in order to increase the corresponding surface areas of the two electrodes.

[ 0004 ] Nonaqueous electrolyte cells having such spiral electrodes have high energy density and allow large currents to be obtained. In such cells, however, large shorting currents flow and Joule heat is generated due to external shorting, causing the internal cell temperature to rise. For this reason, the electrolyte vaporizes and reacts with the

active material of the negative electrode, generating gases. Due to the presence of these gases, there is a risk that the temperature inside the cell will rise dramatically. This creates a danger that the gases will escape from the cell or that the highly reactive lithium will ignite the flammable electrolyte, causing a fire.

[ 0005 ] In view of the above, the following shutdown mechanism has been adopted in order to prevent such a fire or explosion from occurring. Specifically, this mechanism operates such that an abnormal increase in temperature resulting from external shorting closes the pores in the separator and renders the separator nonporous while the membrane surface area is kept unchanged and the membrane shape is preserved. Such a mechanism creates a higher electrical resistance, reduces the quantity of electricity flowing between the electrodes, reduces temperature increases, and makes it possible to prevent fires, explosions, and other accidents from occurring.

[ 0006 ] To possess a shutdown mechanism, a microporous membrane used as such a separator must have properties that allow pores to be rapidly closed and the electrodes to be separated from each other to prevent short circuiting while the membrane shape remains unchanged during a temperature increase brought about by an external short circuit (such characteristics will be collectively referred to hereinbelow as "shutdown properties"). For example, the membrane must have the following characteristics: (i) have narrow, uniform pores, (ii) allow pores to close up by changing their shapes or melting/softening at a comparatively low temperature, (iii) be able to preserve its shape and to function as a diaphragm without fusing at the pore-closing temperature, and the like.

[ 0007 ] Conventional melt-blow polyolefin nonwoven fabrics used as such separators are incapable of producing microporous membranes possessing sufficiently small and uniformly arranged pores, and are thus unsuitable because they do not yet have adequate shutdown properties and are unsafe for use in nonaqueous electrolyte cells.

[ 0008 ] JP (Kokai) 3-205433 discloses a method for manufacturing a microporous membrane by stretching a polyolefin or other film in a uniaxial direction in two steps (at a low temperature and under heating). The microporous membrane obtained by this method has comparatively homogeneous micropores. Such a microporous membrane, however, has only a small difference between the melt start temperature and the melting point of the resin constituting the membrane, and displays a clearly defined melting behavior. For this reason, the pores become closed when the resin melts near the melting

point, weakening membrane response to temperature increases, adversely affecting the ability of the pores to close up, and making it impossible to rapidly close up the pores.

[ 0009 ] JP (Kokai) 60-242035 discloses a method for manufacturing a microporous membrane by combining a heating/stretching step with a step in which an organic solvent is added to polyethylene, a gelled sheet is obtained, and the solvent is extracted and removed from this sheet with another solvent. When a membrane is obtained by this method, the resin constituting this membrane is softened at a temperature below the melting point, the pore morphology is changed, and the pores are closed. This method, however, fails to produce homogeneous micropores because the pores are formed by the removal of the organic solvent from the gelled sheet. In addition, the need to perform steps aimed at removing, recovering, and reusing organic solvents results in extremely complicated procedures and makes it necessary to employ dedicated equipment for performing such removal, recovery, and the like. Consequently, this approach entails considerable outlays and is unsuitable for mass production.

[ 0010 ] Thus, conventional microporous membranes do not yet meet the shutdown requirements of separators for nonaqueous electrolyte cells.

[ 0011 ]

[ Problems Which the Invention Is Intended to Solve ] An object of the present invention, therefore, is to provide a microporous membrane that is highly responsive to temperature increases and allows pores to be closed up in a smooth fashion.

[ 0012 ] Another object of the present invention is to provide a microporous membrane in which the difference between the melting point and the melt start temperature is reduced while the melting point of the resin itself is reduced and the melt start temperature lowered.

[ 0013 ] Still another object of the present invention is to provide a microporous membrane in which the pores are narrow and uniform, and the above-described characteristics are further improved.

[ 0014 ] Yet another object of the present invention is to provide a separator for a nonaqueous solution cell that can be used to prevent a short circuit from occurring during an increase in temperature.

[ 0015 ] An additional object of the present invention is to provide a method that allows a microporous membrane having such excellent characteristics to be fabricated simply and efficiently.

[ 0016 ]

[ Structure of the Invention ] As a result of research into the compositions of microporous membranes, the inventors perfected the present invention upon discovering that a microporous membrane that is highly responsive to temperature increases and maintains a large difference between the melting point and the melt start temperature can be obtained by mixing a base polymer with a low-molecular-weight material similar to the base polymer.

[ 0017 ] Specifically, the present invention provides a stretched microporous membrane containing a crystalline base polymer and a low-molecular-weight material similar to this polymer. This microporous membrane may, for example, be used as a separator for a nonaqueous solution cell.

[ 0018 ] Such a microporous membrane may, for example, be obtained by stretching a sheet or film containing a crystalline base polymer and a low-molecular-weight material similar to the base polymer.

[ 0019 ] As used herein, the term "melting point" refers to the melt peak temperature ( $T_{pm}$ ) measured at a temperature increase rate of  $10 \pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$  with the aid of a differential scanning calorimeter (DSC) in accordance with the measurement technique defined in JIS K 7121. Unless stated otherwise, the melting point of the base polymer will hereinafter be designated as  $T_m$ . The term "melt start temperature" refers to the melt start temperature measured at a temperature increase rate of  $10 \pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$  with the aid of a differential scanning calorimeter (DSC) in accordance with the measurement technique defined in JIS K 7121. The term "film" also encompasses any substantially flat structure commonly referred to as "a sheet" by those skilled in the art.

[ 0020 ] The base polymer is not subject to any particular limitations and may be any crystalline polymer that can be fashioned into a film. Examples include polyamides, halogen-containing vinyl polymers, polyesters, and olefin-based polymers.

[ 0021 ] Examples of polyamides include nylon 6, nylon 66, nylon 610, nylon 612, and nylon 616. Polyvinylidene chloride may be cited as an example of a halogen-containing

vinyl polymer. Examples of polyesters include polyalkylene terephthalates such as polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, and other polyesters.

[ 0022 ] Examples of olefin-based polymers include olefin homopolymers, or copolymers containing olefins as their structural units. Examples of olefins include ethylene, propylene, 1-butene, 4-methyl-1-butene, 1-pentene, 3-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, and other  $\alpha$ -olefins with carbon numbers of about 2 to 10, as well as isobutene and other such olefins.  $\alpha$ -Olefins with carbon numbers of about 2 to 6 are preferred. These olefins may be used singly or as combinations of two or more olefins.

[ 0023 ] As long as there is no adverse effect on crystallinity, the olefin-based polymer may be a copolymer with a copolymerizable vinyl monomer such as a cyclic olefin, an ethylenic unsaturated carboxylic acid, an anhydride thereof, or an ester thereof.

[ 0024 ] The degree of polymerization of the base polymer is commonly about 100 to 100,000, and preferably about 3000 to 50,000.

[ 0025 ] Preferred examples of olefin-based polymers include homo- or copolymers of  $\alpha$ -olefins having carbon numbers of about 2 to 4, such as polyethylene, polypropylene (isotactic polypropylene or the like), ethylene-polypropylene copolymers, and other homo- or copolymers containing ethylene or propylene as their structural units. Polyethylene and polypropylene are particularly preferred, and polyethylene is considered to be the best choice.

[ 0026 ] Examples of polyethylene products include low-density polyethylene, medium-density polyethylene, high-density polyethylene, low-density linear polyethylene, and superhigh-molecular-weight polyethylene.

[ 0027 ] Measured at the melt extrusion temperature during film molding, the melt index of the olefin-based polymer is commonly about 0.1 to 100 g/10 min, and preferably about 0.5 to 50 g/10 min.

[ 0028 ] A microporous membrane obtained using this highly crystalline olefin-based polymer has uniform pore diameters, allows micropores to be formed in a homogeneous manner, and has excellent solvent resistance against organic solvents (for example, electrolytes for lithium secondary cells).



[ 0029 ] The melting point ( $T_m$ ), while not subject to any particular limitations, is commonly about 70 to 250°C, preferably about 80 to 200°C, and ideally about 100 to 180°C. When the base polymer has an excessively high melting point, it is less capable of functioning as a diaphragm, and when the melting point is too high, the microporous membrane softens, the pore-closing temperature increases, and it becomes impossible to rapidly close up the pores.

[ 0030 ] The principal distinctive feature of the inventive microporous membrane is that a combination of a crystalline base polymer and a low-molecular-weight material similar to the base polymer is used. Specifically, adding such a low-molecular-weight material can reduce the melt start temperature of the microporous membrane while lowering the melting point of the base polymer as such. For this reason, the pores can be rapidly closed up at a comparatively low temperature by softening/deformation when the temperature increases, resulting in improved self-closing properties and rapid response to temperature increases. Consequently, a separator composed of the microporous membrane of the present invention has good shutdown properties because an increase in temperature due to an external short circuit is accompanied by rapid pore closure and electrode separation while the membrane structure is preserved.

[ 0031 ] The low-molecular-weight material is not subject to any particular limitations as long as it is a low-molecular-weight material similar to the base polymer (this material will be abbreviated hereinbelow as "the low-molecular-weight material"), such as a material that contains the structural components of the base polymer as units and has a lower molecular weight than does the base polymer. The low-molecular-weight material can be appropriately selected depending on the type of base polymer. Preferred low-molecular-weight materials include plastic low-molecular-weight materials and materials compatible with the base polymer. These materials often function as plasticizers for the base polymer.

[ 0032 ] When, for example, an olefin-based polymer is used as the base polymer, a hydrocarbon that is liquid or solid at room temperature may be used as such a low-molecular-weight material. Examples include liquid paraffins (such as paraffins containing alkyl naphthalenes with carbon numbers of about 10 to 20, and preferably about 12 to 16) and aliphatic hydrocarbons.

[ 0033 ] Examples of aliphatic hydrocarbons include *n*-paraffins with carbon numbers of about 10 to 70, preferably about 12 to 50, and ideally about 14 to 30, as well as paraffin

waxes (for example, those having carbon numbers of about 25 to 35), microcrystalline waxes (for example, those having carbon numbers of about 40 to 60), low-molecular-weight polyethylene waxes, low-molecular-weight polypropylene waxes (for example, atactic polypropylene),  $\alpha$ -olefin waxes, and other hydrocarbon-based waxes.

[ 0034 ] The average molecular weight of the low-molecular-weight material is commonly about 250 to 20,000, and preferably about 300 to 10,000. Such low-molecular-weight materials may be used singly or as combinations of two or more components.

[ 0035 ] Paraffin wax and other such low-molecular-weight hydrocarbons may also contain branched components such as *i*-paraffin, or cyclic components such as naphthene.

[ 0036 ] Preferred hydrocarbons include low-molecular-weight aliphatic hydrocarbons that are solid at room temperature, such as hydrocarbon-based waxes, particularly paraffin wax and low-molecular-weight polyethylene wax, of which the latter is preferred.

[ 0037 ] The number-average molecular weight of the polyethylene wax is commonly about 300 to 800, preferably about 300 to 700, and ideally about 400 to 700. The average molecular weight of the low-molecular-weight polyethylene wax is commonly about 1000 to 10,000, preferably about 1000 to 8000, particularly about 1000 to 7000, and ideally about 1000 to 5000.

[ 0038 ] The melting point of the low-molecular-weight material, although not subject to any particular limitations, is commonly about room temperature or higher but less than the melting point  $T_m$  of the base polymer, preferably about  $(T_m - 100)^\circ\text{C}$  to  $(T_m - 5)^\circ\text{C}$ , particularly about  $(T_m - 80)^\circ\text{C}$  to  $(T_m - 10)^\circ\text{C}$ , and ideally about  $(T_m - 50)^\circ\text{C}$  to  $(T_m - 10)^\circ\text{C}$ . When the low-molecular-weight material has an excessively low melting point, the melt start temperature of the microporous membrane decreases to a lesser degree, and when the melting point of the low-molecular-weight material is too low, it is more difficult to obtain a uniform, fine porous structure.

[ 0039 ] A preferred microporous membrane contains the above-described olefin-based polymer and aliphatic hydrocarbon. Such a microporous membrane not only allows the melt start temperature of the membrane to be reduced but also makes it possible to obtain a finer porous structure without having any adverse effect on the crystallinity of the base polymer.

[ 0040 ] The content of the low-molecular-weight material can be appropriately selected in accordance with the type of base polymer and low-molecular-weight material, and is commonly about 2 to 15 weight parts, preferably about 4 to 12 weight parts, and ideally about 5 to 10 weight parts, per 100 weight parts of the base polymer. When the content of the low-molecular-weight material is too low, it is impossible to lower the melt start temperature in a meaningful manner, whereas an excessively high content tends to impair pore formation.

[ 0041 ] Provided the characteristics of the inventive microporous membrane are not adversely affected, the following commonly used additives may also be added to the membrane: stabilizers (antioxidants, UV absorbers, heat stabilizers, and the like), fillers, antiblocking agents, lubricants, antistatic agents, colorants, flame retardants, and the like.

[ 0042 ] The thickness of the inventive microporous membrane is not subject to any particular limitations and can be appropriately selected depending on the intended application or the like. The thickness is commonly about 1 to 50  $\mu\text{m}$ , preferably about 5 to 40  $\mu\text{m}$ , and ideally about 10 to 30  $\mu\text{m}$ .

[ 0043 ] The microporous membrane of the present invention is stretched to obtain uniformly distributed micropores. The mean width of these micropores in the stretching direction is commonly about 0.01 to 1.0  $\mu\text{m}$ , and preferably about 0.02 to 0.7  $\mu\text{m}$ . The mean pore width may, for example, be 0.01 to 0.1  $\mu\text{m}$ . More often, however, a width of about 0.02 to 0.06  $\mu\text{m}$  is preferred. The mean pore width in the direction orthogonal to the stretching direction is commonly about 0.005 to 0.5  $\mu\text{m}$ , and preferably about 0.005 to 0.1  $\mu\text{m}$ . The mean pore width may, for example, be 0.005 to 0.05  $\mu\text{m}$ . More often, however, a width of about 0.01 to 0.03  $\mu\text{m}$  is preferred.

[ 0044 ] The Gurley value of the inventive microporous membrane is commonly about 10 to 60 s/10  $\text{cm}^3$ , preferably about 15 to 50 s/10  $\text{cm}^3$ , and ideally about 25 to 40 s/10  $\text{cm}^3$ . The porosity is about 20 to 70%, and preferably about 30 to 60%. The porosity may, for example, be about 20 to 60%. More often, however, the porosity is about 25 to 50%, preferably about 30 to 45%, and ideally about 35 to 40%. The pore-containing areas of the inventive microporous membrane have better flexibility and deformability, and the pores are rapidly closed by deformation during an increase in temperature.

[ 0045 ] Gurley value is the time needed for 10 cm<sup>3</sup> of air to pass from one side of a membrane to the other through a membrane surface area of 6.45 cm<sup>2</sup> (1 square inch) when the pressure difference corresponding to a 31-cm (12.2-inch) water column is applied to the membrane.

[ 0046 ] Thus, the microporous membrane of the present invention is highly responsive to temperature increases, has homogeneous, fine pores, and is characterized by a considerable difference between the melting point and the melt start temperature, allowing the pores to soften, deform, and close up faster as the temperature increases. Consequently, the microporous membrane of the present invention has excellent shutdown properties and can be used, for example, as a cell separator, particularly a separator for a nonaqueous solution cell such as a lithium secondary cell.

[ 0047 ] The microporous membrane of the present invention is obtained by stretching a film or sheet (hereinafter referred to merely as "a film") containing a crystalline base polymer and a low-molecular-weight material similar to this base polymer.

[ 0048 ] The film can be obtained by a common film-forming method such as melt extrusion molding.

[ 0049 ] The base polymer and the low-molecular-weight material may be mixed, fed to an extruder, and blended in the molten state in the extruder. According to another option, pellets obtained by premelting and blending a composition containing a base polymer and a low-molecular-weight material are fed to the extruder.

[ 0050 ] The melting and blending may, for example, be performed at a temperature of about (T<sub>m</sub> + 10)°C to (T<sub>m</sub> + 100)°C, where T<sub>m</sub> is the melting point of the base polymer.

[ 0051 ] A T-die technique, an inflation technique, or the like may be used to form a membrane by melt extrusion. The melt extrusion temperature is commonly about (T<sub>m</sub> + 10)°C to (T<sub>m</sub> + 70)°C, and preferably about (T<sub>m</sub> + 25)°C to (T<sub>m</sub> + 50)°C. The film-shaped melt extruded through the die is fashioned into a uniform film after being taken up and wound at a takeup draft ratio (ratio of film speed V<sub>2</sub> at takeup to molten resin discharge speed V<sub>1</sub> at die lip (V<sub>2</sub>/V<sub>1</sub>)) that is commonly about 10 to 200, preferably about 25 to 180, and ideally about 50 to 150.

[ 0052 ] The film can be fashioned into a microporous membrane by being stretched in accordance with a common stretching method. The stretching process should preferably

involve performing uniaxial stretching in the same direction as the takeup direction of the film. The stretching process should also comprise stretching the film first at a low temperature (this step will hereinafter be referred to as "cold stretching") and then under heating (this step will hereinafter be referred to as "hot stretching"). Such a stretching method can yield a microporous membrane that has highly dense, uniform, and narrow pores.

[ 0053 ] The temperature of cold stretching is commonly about  $(T_m - 50)^{\circ}\text{C}$  or lower, preferably about  $(T_m - 200)^{\circ}\text{C}$  to  $(T_m - 50)^{\circ}\text{C}$ , and ideally about  $(T_m - 170)^{\circ}\text{C}$  to  $(T_m - 90)^{\circ}\text{C}$ . Such cold stretching is commonly performed at a temperature of about  $-20^{\circ}\text{C}$  to  $50^{\circ}\text{C}$ . More often, however, a temperature in the vicinity of room temperature (about  $0$  to  $30^{\circ}\text{C}$ ) is preferred. The draw ratio is commonly about  $1.2$  to  $3.0$ , preferably about  $1.3$  to  $2.5$ , and ideally about  $1.4$  to  $2.0$ . The stretching rate is commonly about  $10$  to  $600\%/min$ , preferably about  $20$  to  $500\%/min$ , and ideally about  $30$  to  $400\%/min$ , assuming that the length of an unstretched film is  $100\%$ .

[ 0054 ] In hot stretching, the film is uniaxially stretched in the same direction as the aforementioned stretching direction at a temperature that is about  $(T_m - 50)^{\circ}\text{C}$  to  $(T_m - 5)^{\circ}\text{C}$ , preferably about  $(T_m - 40)^{\circ}\text{C}$  to  $(T_m - 5)^{\circ}\text{C}$ , and ideally about  $(T_m - 30)^{\circ}\text{C}$  to  $(T_m - 5)^{\circ}\text{C}$ , while the stretched state is kept unchanged. The draw ratio is commonly about  $1.1$  to  $3.0$ , preferably about  $1.2$  to  $2.5$ , and ideally about  $1.4$  to  $2.0$ .

[ 0055 ] The combined draw ratio of the cold stretching and hot stretching is commonly about  $1.4$  to  $6.0$ , preferably about  $1.6$  to  $3.0$ , and ideally about  $2.0$  to  $2.5$ . The cold stretching and/or hot stretching may be performed as a single step or multiple steps.

[ 0056 ] The porous structure of the membrane should preferably be fixed by heat setting following the above-described hot stretching. The heat setting is performed at a temperature that is commonly about  $(T_m - 60)^{\circ}\text{C}$  to  $(T_m - 5)^{\circ}\text{C}$ , preferably about  $(T_m - 50)^{\circ}\text{C}$  to  $(T_m - 5)^{\circ}\text{C}$ , and ideally about  $(T_m - 30)^{\circ}\text{C}$  to  $(T_m - 5)^{\circ}\text{C}$ . The heat setting time may, for example, be about  $1$  minute to  $24$  hours, and is preferably about  $5$  minutes to  $2$  hours.

[ 0057 ] As noted above, a microporous membrane having a low melt start temperature can be fabricated by stretching a film containing a base polymer and a low-molecular-weight material. In addition, such a microporous membrane has a fine porous structure characterized by uniform pore diameters. Consequently, the manufacturing method of

the present invention allows a microporous membrane having such excellent characteristics to be fabricated inexpensively and efficiently by simple steps such as film formation and stretching.

[ 0058 ] The microporous membrane of the present invention contains homogenous fine pores, has excellent permeability, and can thus be used in filters, electrolytic capacitor diaphragms, cell separators, permeable fabrics, and other applications. In addition, the microporous membrane of the present invention has a low melt start temperature, possesses characteristics that allow pores to be rapidly closed at comparatively low temperatures, and has excellent shutdown properties. The membrane can therefore be used as a cell separator, particularly a separator for a secondary cell or other nonaqueous electrolyte cell. A lithium secondary cell may, for example, be constructed using structural elements such as a positive electrode composed of a positive electrode active material, a negative electrode composed of a carbon material or the like, an electrolyte composed on a nonaqueous solvent containing a dissolved lithium salt, and a separator composed of the inventive microporous membrane.

[ 0059 ]

[ Merits of the Invention ] The microporous membrane of the present invention is obtained by combining a crystalline base polymer and a low-molecular-weight material similar to this base polymer. Consequently, the membrane is highly responsive to temperature increases and allows pores to be closed in a smooth manner. A large difference between the melting point and the melt start temperature is also established. Another feature is that narrow, uniform micropores are obtained. For this reason, the microporous membrane of the present invention can be used as a separator for a nonaqueous electrolyte cell, making it possible to prevent short circuits from being caused by temperature increases at an early stage.

[ 0060 ] The manufacturing method of the present invention allows a microporous membrane having excellent characteristics to be fabricated with high efficiency by simple steps such as film forming and stretching.

[ 0061 ]

[ Working Examples ] The present invention will now be described in further detail through working examples, but the present invention is not limited by these working examples.

#### [ 0062 ] Working Example 1

Low-molecular-weight polyethylene wax (viscosity-average molecular weight: 3000) was added in an amount of 5 weight parts per 100 weight parts of polyethylene (melt index: 1.1 g/10 min; density: 0.954 g/cm<sup>3</sup>), and the components were blended and extruded at 170°C, yielding a resin composition. The resin composition thus obtained was extrusion molded by a T-die technique at an extrusion temperature of 170°C and a draft ratio of 100, yielding a film. The unstretched film was stretched at a temperature of 25°C and a draw ratio of 1.5 in the same direction as the extrusion direction. The film was subsequently hot-stretched in the same direction as the cold stretching at a temperature of 110°C and a draw ratio of 1.75. Heat setting was then performed for 5 minutes at 115°C while the film was kept in the same stretched state, yielding a microporous membrane with a thickness of 20 μm. In the resulting microporous membrane, the mean pore width in the stretching direction was 0.5 μm, the mean pore width in the direction orthogonal to the stretching direction was 0.05 μm, the Gurley value was 43 s/10 cm<sup>3</sup>, and the porosity was 58%.

#### [ 0063 ] Working Example 2

A microporous membrane was obtained in the same manner as in Working Example 1 except that the low-molecular-weight polyethylene wax was added in an amount of 8 weight parts per 100 weight parts polyethylene.

#### [ 0064 ] Comparative Example

A microporous membrane was obtained in the same manner as in Working Example 1 except that the low-molecular-weight polyethylene wax was dispensed with.

[ 0065 ] The melt start temperatures of the stretched films obtained in Working Examples 1 and 2 and in the comparative example were measured at a temperature increase rate of  $10 \pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$  with the aid of a differential scanning calorimeter in accordance with the measurement technique defined in JIS K 7121. The results are shown in the table below.

[ 0066 ]

[ Table 1 ]

	Melt start temperature (°C)
Working Example 1	78
Working Example 2	76
Comparative Example	85



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-20659

(43)公開日 平成8年(1996)1月23日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/00	C E S A			
H 0 1 M 2/16	P			
// C 0 8 L 23:02				

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-180606

(22)出願日 平成6年(1994)7月8日

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社  
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 江口 雅史

姫路市飾磨区清水51-1

(74)代理人 弁理士 飯田 充生 (外1名)

(54)【発明の名称】 微多孔膜及びその製造方法並びに非水電解液電池用セパレータ

(57)【要約】

【目的】 温度上昇に対する応答性が高く、均一で微細な多孔構造を有し、リチウム電池用セパレータ等として有用な微多孔膜を得る。

【構成】 ポリエチレン等の結晶性ベースポリマー100重量部に対して、前記ベースポリマーと同系統の低分子量物質2～15重量部を含むフィルムを、室温付近程度の低温で延伸し、次いで加熱下一軸延伸して、微多孔膜を得る。低分子量物質には、例えば、低分子量ポリエチレンワックスなどが含まれる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 結晶性ベースポリマーと、このポリマーと同系統の低分子量物質を含み、延伸された微多孔膜。

【請求項2】 結晶性ベースポリマーがオレフィン系ポリマーであり、前記低分子量物質が室温で液状又は固体状の炭化水素類である請求項1記載の微多孔膜。

【請求項3】 前記低分子量物質が、流動パラフィン又は脂肪族炭化水素系ワックス類である請求項1記載の微多孔膜。

【請求項4】 脂肪族炭化水素系ワックス類が、パラフィンワックス又は低分子量ポリエチレンワックスである請求項3記載の微多孔膜。

【請求項5】 前記低分子量物質が室温で固体であり、かつその融点がベースポリマーの融点よりも低い請求項1記載の微多孔膜。

【請求項6】 ベースポリマー100重量部に対して、前記低分子量物質2～15重量部を含む請求項1記載の微多孔膜。

【請求項7】 ポリエチレン又はポリプロピレン100重量部に対して、平均分子量が1000～10000の低分子量ポリエチレンワックス4～12重量部を含む請求項1記載の微多孔膜。

【請求項8】 延伸方向における平均細孔幅が0.01～1.0 $\mu\text{m}$ 、延伸方向に対して直交する方向における平均細孔幅が0.005～0.5 $\mu\text{m}$ 、ガーレー値が10～60秒/10 $\text{cm}^3$ 、空孔率が20～70%である請求項1記載の微多孔膜。

【請求項9】 請求項1記載の微多孔膜からなる非水電解液電池用セパレータ。

【請求項10】 結晶性ベースポリマーと、前記ベースポリマーと同系統の低分子量物質とを含むシート又はフィルムを延伸する微多孔膜の製造方法。

【請求項11】 前記ベースポリマーと、前記低分子量物質とを含む組成物を熔融押出成形し、 $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$ の温度で、延伸倍率1.2～3.0倍で一軸延伸し、次いで、ベースポリマーの融点を $T_m$ としたときに、 $(T_m-50)^{\circ}\text{C}$ ～ $(T_m-5)^{\circ}\text{C}$ の温度で、前記延伸方向と同一の方向に延伸倍率1.1～3.0倍で延伸し、熱固定する請求項10記載の微多孔膜の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、例えば、リチウム電池等の非水電解液電池用セパレータなどとして有用な微多孔膜及びその製造方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 リチウム等の軽金属を負極とする非水電解液電池は、従来の鉛電池、ニッケル-カドミウム電池に比べ2～3倍の高いエネルギー密度を有し、自己放電が少ないという利点を有している。そのため、これらの非水電解液電池は、大電流用の一次、二次電池として注

目されている。

【0003】 しかし、反応性の高いリチウム等を負極とした電池は、非水系の電解液を用いなければならないため、イオンの移動速度が遅く、大電流を一度に取り出すことが困難である。そこで、正極と負極との対向面積を大きくするため、両極間に微多孔膜をセパレータとして介在させ、これを渦巻状にしたスパイラルタイプの電極が採用されている。

【0004】 この渦巻状電極体を備えた非水電解液電池は、高エネルギー密度を有し、大電流を取り出すことができる。しかし、このような電池では、外部短絡により、大きな短絡電流が流れてジュール熱が発生し、電池内の温度が上昇する。そのため、電解液が蒸発したり、負極の活物質と反応してガスを発生し、このガスにより電池内の圧力が急上昇する虞れがある。そして、電池内からガスが噴出したり、反応性の高いリチウムにより可燃性の電解液に着火し、火災を起こすなどの危険性を有している。

【0005】 そこで、上述の火災や爆発の危険を回避するため、次のようなシャットダウン機構が採用されている。すなわち、外部短絡による温度の異常上昇に伴い、膜面積を保持して膜形状を維持しつつ、セパレータ中の細孔が閉塞して無孔性となる機構である。このような機構により、電気抵抗が増大し、電極間の電流量が減少して温度上昇が抑制され、火災や爆発等の危険が回避される。

【0006】 このようなセパレータとして用いられる微多孔膜には、シャットダウン機構として、外部短絡による温度上昇に伴って、膜形状を維持しつつ、迅速に細孔を閉塞し、両電極間を隔離して短絡を防止する性質（以下、このような特性を総称してシャットダウン性という）が必要となり、例えば、（i）細孔の孔径が小さく、均一であること、（ii）比較的低温で熔融軟化したり孔形状の変化によって細孔が閉塞すること、（iii）細孔の閉塞温度で、膜が融解せず、膜形状を維持しつつ、隔膜としての機能を果たすこと等の種々の特性が要求される。

【0007】 しかし、従来からセパレータとして用いられているメルトブロー法で得られたポリオレフィンの不織布では、十分小さい細孔を均一に持つ微多孔膜が得られないため、未だ十分なシャットダウン性が得られず、非水電解液電池用セパレータとしてに用いるには、安全上好ましくない。

【0008】 一方、特開平3-205433号公報には、ポリオレフィンなどのフィルムを、低温及び加熱下で一軸方向に二段延伸する微多孔膜の製造法が開示されている。この方法で得られた微多孔膜は、比較的均質な微細孔を有している。しかし、このような微多孔膜は、膜を構成する樹脂の融点と融解開始温度との差が小さく、融解挙動がシャープである。そのため、樹脂の融解

が融点に近接したとき、孔が閉塞するので、温度上昇に対する応答性、孔の閉塞性が小さく、細孔を迅速に閉塞できない。

【0009】特開昭60-242035号公報には、ポリエチレンに有機溶媒を加えてゲル状シートとし、このシート中の溶媒を溶剤によって抽出除去する工程と加熱延伸工程とを組み合わせた微多孔膜の製造法が開示されている。この方法で得られた膜は、膜を構成する樹脂が、融点よりも比較的低い温度で軟化し、孔形態が変化して孔が閉塞する。しかし、この方法では、ゲル状シート中の有機溶媒を除去することにより、細孔を形成しているのが、均質な微細孔を得ることができない。更に、有機溶媒を除去、回収、再利用する工程が必要となるので、操作が非常に繁雑であると共に、除去回収等のための設備が必要となる。このため、コスト高になるとともに、大量生産に適用しにくい。

【0010】このように、従来の微多孔膜では、非水電解液電池用セパレータとして必要なシャットダウン性が未だ不十分であった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、温度上昇に対する応答性が高く、細孔を円滑に閉塞できる微多孔膜を提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は、樹脂自体の融点の低下を抑制しつつ、融解開始温度が低下し、融点と融解開始温度との差が大きな微多孔膜を得ることにある。

【0013】本発明の更に他の目的は、孔径が小さく、しかも均一な細孔を有し、上記の様な特性がさらに改善された微多孔膜を提供することにある。

【0014】本発明の他の目的は、温度上昇に伴って生じる短絡を迅速に防止する上で有用な非水電解液電池用セパレータを提供することにある。

【0015】本発明の他の目的は、前記の様な優れた特性を有する微多孔膜を簡便かつ効率よく製造できる方法を提供することにある。

【0016】

【発明の構成】本発明者らは、微多孔膜の組成に関して種々検討した結果、ベースポリマーと同系統の低分子量物質をベースポリマーに添加することにより、温度上昇に対する応答性が高く、また、融点と融解開始温度との差が大きい微多孔膜が得られることを見だし、本発明に到達した。

【0017】すなわち、本発明は、結晶性ベースポリマーと、このポリマーと同系統の低分子量物質を含み、延伸された微多孔膜を提供する。前記微多孔膜は、例えば、非水電解液電池用セパレータとして有用である。

【0018】このような微多孔膜は、例えば、結晶性ベースポリマーと、このベースポリマーと同系統の低分子量物質とを含むシート又はフィルムを、延伸することにより得られる。

【0019】本明細書において、「融点」とは、熱示差走査熱量計(DSC)を用い、JIS K 7121に規定する測定法に従って、 $10 \pm 1^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で測定したときの融解ピーク温度( $T_m$ )を意味する。なお、以下特に断らない限り、ベースポリマーの融点を $T_m$ という。「融解開始温度」とは、熱示差走査熱量計(DSC)を用い、JIS K 7121に規定する測定法に従って、 $10 \pm 1^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で測定したときの融解開始温度を意味する。「フィルム」とは、当業者においてシートと称されることのある実質的に平らな全ての構造物をも含む意味に用いる。

【0020】ベースポリマーとしては、結晶性を有し、成膜可能なポリマーであれば特に限定されず、例えば、ポリアミド；ハロゲン含有ビニル系ポリマー；ポリエステル；オレフィン系ポリマー等が挙げられる。

【0021】ポリアミドには、例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン616等が含まれる。ハロゲン含有ビニル系ポリマーとしては、例えば、ポリ塩化ビニリデン等が挙げられる。ポリエステルには、ポリアルキレンテレフタレート、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステルが含まれる。

【0022】オレフィン系ポリマーとしては、オレフィンの単独重合体又はオレフィンを構成単位として含む共重合体が挙げられる。オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数2~10程度の $\alpha$ -オレフィン；イソブテン等の他のオレフィンが例示される。好ましいオレフィンには、炭素数2~6程度の $\alpha$ -オレフィンが含まれる。これらのオレフィン是一種又は二種以上用いることができる。

【0023】オレフィン系ポリマーは、結晶性が損なわれない範囲で、環状オレフィン、エチレン性不飽和カルボン酸又はその酸無水物若しくはそのエステルなどの共重合性ビニルモノマーとの共重合体であってもよい。

【0024】ベースポリマーの重合度は、通常、100~100000、好ましくは3000~50000程度である。

【0025】好ましいオレフィン系ポリマーには、炭素数2~4程度の $\alpha$ -オレフィンの単独又は共重合体、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン(アイソタクチックポリプロピレン等)、エチレン-ポリプロピレン共重合体等のエチレン又はプロピレンを構成単位として含む単独又は共重合体、特にポリエチレン及びポリプロピレン、中でもポリエチレンが含まれる。

【0026】ポリエチレンには、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン等が含まれる。

【0027】オレフィン系ポリマーのメルトインデックスは、フィルム成形時の熔融押出温度において、通常0.1~100g/10分、好ましくは0.5~50g/10分程度である。

【0028】結晶性に優れるオレフィン系ポリマーを用いた微多孔膜は、孔径が均一で、微細な孔を均質に形成できると共に、有機溶媒、例えば、リチウム二次電池の電解液に対する耐溶剤性に優れる。

【0029】ベースポリマーの融点( $T_m$ )は、特に制限されないが、通常、70~250℃、好ましくは80~200℃、より好ましくは、100~180℃程度である。ベースポリマーの融点が低すぎると、隔膜としての機能が低下し、前記融点が高すぎると、微多孔膜が軟化して細孔の閉塞温度が高くなり、細孔を迅速に閉塞できなくなる。

【0030】本発明の微多孔膜の主たる特徴は、結晶性ベースポリマーと、このベースポリマーと同系統の低分子量物質とを組み合わせる点にある。すなわち、このような低分子量物質を添加することによって、ベースポリマー自体の融点の低下を抑制しつつ、微多孔膜の融解開始温度を低下させることができる。そのため、温度が上昇した場合、軟化変形により比較的低い温度で細孔を迅速に閉塞でき、温度上昇に対する応答性、自己閉塞性が高い。従って、本発明の微多孔膜からなるセパレータは、外部短絡時の温度上昇に伴い、迅速に細孔が閉塞し、膜構造を保持しつつ、両電極間を隔離することができ、シャットダウン性に優れる。

【0031】前記低分子量物質は、ベースポリマーと同系統の低分子量の物質（以下、単に低分子量物質という）、例えば、ベースポリマーの構成成分を単位として含み、ベースポリマーよりも分子量の低い物質であれば特に限定されず、ベースポリマーの種類に応じて、適宜選択できる。好ましい低分子量物質には、ベースポリマーとの相溶性に優れる物質や可塑性低分子量物質が含まれ、ベースポリマーの可塑剤として機能する場合が多い。

【0032】例えば、ベースポリマーとしてオレフィン系ポリマーを用いる場合、このような低分子量物質として、室温で液状又は固体の炭化水素類、例えば流動パラフィン（例えば、炭素数10~20、好ましくは12~16程度のアルキルナフテン類を含むパラフィン）や脂肪族炭化水素類等を用いることができる。

【0033】脂肪族炭化水素類には、例えば、炭素数10~70、好ましくは12~50、より好ましくは14~30程度のn-パラフィン；パラフィンワックス（例えば炭素数25~35程度）、マイクロクリスタリンワックス（例えば炭素数40~60程度）、低分子量ポリエチレンワックス、低分子量ポリプロピレンワックス（例えば、アタクチックポリプロピレン）、 $\alpha$ -オレフィンワックス等の炭化水素系ワックス類が含まれる。

【0034】低分子量物質の平均分子量は、通常、250~20000、好ましくは300~10000程度である場合が多い。これらの低分子量物質は、一種又は二種以上組み合わせる用いることができる。

【0035】尚、パラフィンワックス等の低分子量炭化水素類は、i-パラフィン等の分岐状成分やナフテン等の環状成分を含有していてもよい。

【0036】好ましい炭化水素類には、室温で固体の低分子量脂肪族炭化水素類、例えば、炭化水素系ワックス、特にパラフィンワックスや低分子量ポリエチレンワックス、中でも低分子量ポリエチレンワックス等が含まれる。

【0037】パラフィンワックスの数平均分子量は、通常、300~800、好ましくは300~700、より好ましくは400~700程度である。低分子量ポリエチレンワックスは、平均分子量が、通常1000~10000、好ましくは1000~8000、より好ましくは1000~7000、特に好ましくは1000~5000程度である。

【0038】低分子量物質の融点は、特に制限されないが、通常、室温以上、前記ベースポリマーの融点 $T_m$ 未満、好ましくは( $T_m-100$ )℃~( $T_m-5$ )℃、より好ましくは( $T_m-80$ )℃~( $T_m-10$ )℃、特に好ましくは( $T_m-50$ )℃~( $T_m-10$ )℃程度である。低分子量物質の融点が高すぎると、微多孔膜の融解開始温度の低下度が小さく、低分子量物質の融点が低すぎると、均一で微細な多孔構造が得られにくくなる。

【0039】好ましい微多孔膜は、前記オレフィン系ポリマーと、脂肪族炭化水素類とを含んでいる。このような微多孔膜においては、膜の融解開始温度を低下させられるだけでなく、ベースポリマーの結晶性を損なうことなく、より微細な多孔構造を得ることができる。

【0040】低分子量物質の含有量は、ベースポリマー及び低分子量物質の種類に応じて適宜選択でき、例えば、ベースポリマー100重量部に対して、通常、2~15重量部、好ましくは4~12重量部、より好ましくは5~10重量部程度である。低分子量物質の含有量が少なすぎると、融解開始温度がさほど低下せず、前記含有量が多すぎると、細孔の形成が阻害され易くなる。

【0041】本発明の微多孔膜は、その特性を損なわない範囲で、慣用の種々の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等の安定剤；充填剤；アンチブロッキング剤；滑剤；帯電防止剤；着色剤；難燃剤などを含有していてもよい。

【0042】本発明の微多孔膜の厚みは特に制限されず、用途等に応じて適宜選択できるが、通常、1~50 $\mu$ m、好ましくは5~40 $\mu$ m、より好ましくは10~30 $\mu$ m程度である。

【0043】本発明の微多孔膜は、延伸され、均一に分

布する微細孔を有している。その微細孔は、延伸方向における平均細孔幅が、通常、 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.02 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 程度である。前記平均細孔幅は、例えば、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.02 \sim 0.06 \mu\text{m}$ 程度である場合が多い。延伸方向に対して直交する方向における平均細孔径が、通常、 $0.005 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 程度であり、例えば $0.005 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ 程度である場合が多い。

【0044】また、本発明の微多孔膜は、ガーレー値が、通常、 $10 \sim 60 \text{秒}/10 \text{cm}^3$ 、 $15 \sim 50 \text{秒}/10 \text{cm}^3$ 、より好ましくは $25 \sim 40 \text{秒}/10 \text{cm}^3$ 程度であり、空孔率が、 $20 \sim 70\%$ 、好ましくは $30 \sim 60\%$ 程度である。前記空孔率は、例えば、 $20 \sim 60\%$ 、好ましくは $25 \sim 50\%$ 、より好ましくは $30 \sim 45\%$ 、特に好ましくは $35 \sim 40\%$ 程度である場合が多い。また、本発明の微多孔膜は、細孔を含む領域の屈曲性、変形性が高く、温度の上昇時には、孔の変形により迅速に閉塞し易い。

【0045】なお、ガーレー値とは、膜を介して $31 \text{cm}$  ( $12.2 \text{インチ}$ ) 水柱の差圧を加えるときに、膜面積 $6.45 \text{cm}^2$  ( $1 \text{平方インチ}$ ) 当たり $10 \text{cm}^3$  の空気を、膜の一方の面から他方の面に通過させるのに要する時間をいう。

【0046】上記のように、本発明の微多孔膜は、温度上昇に対する応答性が高く、膜の融点と融解開始温度との差が大きく、また均質で微細な孔を有しているので、温度の上昇に伴い、細孔が軟化、変形して迅速に閉塞する。このため、本発明の微多孔膜は、シャットダウン性に優れ、例えば、電池用セパレータ、特にリチウム二次電池等の非水電解液電池用セパレータとして有用である。

【0047】本発明の微多孔膜は、結晶性ベースポリマーと、このベースポリマーと同系統の低分子量物質とを含むフィルム又はシート（以下単にフィルムということがある）を延伸することにより得られる。

【0048】前記フィルムは、慣用の成膜方法、例えば、熔融押出成形法などにより得ることができる。

【0049】ベースポリマーと低分子量物質とは、混合して押出機に供給し、押出機内で熔融混練してもよく、ベースポリマーと低分子量物質とを含む組成物を予め熔融混練して得られるペレット等を、押出機に供給してもよい。

【0050】熔融混練は、ベースポリマーの融点を $T_m$ としたとき、例えば、 $(T_m+10)^\circ\text{C} \sim (T_m+100)^\circ\text{C}$ 程度の温度で行うことができる。

【0051】熔融押出成形による成膜は、Tダイ法、インフレーション法などのいずれの方法であってもよい。熔融押出温度は、通常、 $(T_m+10)^\circ\text{C} \sim (T_m+7$

$0)^\circ\text{C}$ 、好ましくは $(T_m+25)^\circ\text{C} \sim (T_m+50)^\circ\text{C}$ 程度である。ダイから押出されたフィルム状溶融物は、通常、巻き取り時のドラフト比〔ダイリップから溶融した樹脂が吐出される速度 $V_1$ に対する、フィルムの巻き取り速度 $V_2$ の比 $(V_2/V_1)$ 〕 $10 \sim 200$ 、好ましくは $25 \sim 180$ 、より好ましくは $50 \sim 150$ 程度で引き取りつつ巻き取られ、均一なフィルムが得られる。

【0052】前記フィルムは、慣用の延伸方法で延伸処理することにより、微多孔膜とすることができる。なお、延伸処理は、フィルムの引き取り方向と同じ方向に一軸延伸するのが好ましい。また、延伸処理は、前記フィルムを低温で延伸（以下、この工程を低温延伸という）し、次いで加熱下延伸（以下、この工程を高温延伸という）するのが好ましい。このような延伸方法では、細孔密度が高く、細孔径が小さく均一な微多孔膜を得ることができる。

【0053】低温延伸の温度は、通常、 $(T_m-50)^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $(T_m-200)^\circ\text{C} \sim (T_m-50)^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $(T_m-170)^\circ\text{C} \sim (T_m-90)^\circ\text{C}$ 程度である。この低温延伸は、通常、 $-20^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 30^\circ\text{C}$ 程度の室温付近の温度で行う場合が多い。延伸倍率は、通常、 $1.2 \sim 3.0$ 倍、好ましくは $1.3 \sim 2.5$ 倍、より好ましくは $1.4 \sim 2.0$ 倍程度であり、延伸速度は、延伸前のフィルムの長さを $10.0\%$ としたとき、通常 $10 \sim 600\%/分$ 、好ましくは $20 \sim 500\%/分$ 、より好ましくは $30 \sim 400\%/分$ 程度である。

【0054】高温延伸では、延伸状態を保ったまま、フィルムを、 $(T_m-50)^\circ\text{C} \sim (T_m-5)^\circ\text{C}$ 、好ましくは $(T_m-40)^\circ\text{C} \sim (T_m-5)^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $(T_m-30)^\circ\text{C} \sim (T_m-5)^\circ\text{C}$ 程度の温度で、前記延伸方向と同じ方向に一軸延伸する。延伸倍率は、通常 $1.1 \sim 3.0$ 倍、好ましくは $1.2 \sim 2.5$ 倍、より好ましくは $1.4 \sim 2.0$ 倍程度である。

【0055】前記低温延伸と高温延伸とを合わせた合計の延伸倍率は、通常、 $1.4 \sim 6.0$ 倍、好ましくは $1.6 \sim 3.0$ 倍、より好ましくは $2.0 \sim 2.5$ 倍程度である。なお、低温延伸及び/又は高温延伸は、一段で行っても、多段で行ってもよい。

【0056】前記高温延伸処理後に、熱固定処理により、膜に形成された多孔構造を固定することが好ましい。熱固定処理は、通常、 $(T_m-60)^\circ\text{C} \sim (T_m-5)^\circ\text{C}$ 、好ましくは $(T_m-50)^\circ\text{C} \sim (T_m-5)^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $(T_m-30)^\circ\text{C} \sim (T_m-5)^\circ\text{C}$ 程度の温度で行う。熱固定時間は、例えば、 $1 \text{分} \sim 24 \text{時間}$ 、好ましくは、 $5 \text{分} \sim 2 \text{時間}$ 程度である。

【0057】上記のように、ベースポリマーと低分子量物質とを含むフィルムを延伸することによって、融解開始温度の低い微多孔膜を製造できる。また、このような

微多孔膜は、孔径が均一でより微細な多孔構造を有している。従って、本発明の製造方法によれば、成膜、延伸という簡便な工程で、上記の様な優れた特性を有する微多孔膜を、安価に効率よく製造できる。

【0058】本発明の微多孔膜は、均質で微細な細孔を有し、浸透性に優れるので、例えば、各種フィルタ、電解コンデンサ用隔膜、各種電池用セパレータ、透湿性衣料などの種々の用途に用いることができる。更に、本発明の微多孔膜は、融解開始温度が低く、比較的低い温度で細孔が迅速に閉塞する特性を有し、シャットダウン性に優れるので、電池用セパレータ、特にリチウム二次電池等の非水電解液電池用セパレータとして、好適に用いることができる。リチウム二次電池は、例えば、正極活物質で構成された正極、炭素材等の負極、リチウム塩を溶解した非水系溶媒からなる電解液、本発明の微多孔膜からなるセパレータ等の電池構成要素を用いて構成できる。

#### 【0059】

【発明の効果】本発明の微多孔膜は、結晶性ベースポリマーと、このベースポリマーと同系統の低分子量物質を組み合わせているので、温度上昇に対する応答性が高く、細孔を円滑に閉塞できる。また、融点と融解開始温度の差が大きい。更に、孔径が小さく均一な微細孔を有している。そのため、本発明の微多孔膜は、非水電解液電池用セパレータなどとして有用であり、温度上昇に伴って生じる短絡を迅速に防止できる。

【0060】本発明の製造方法によれば、前記の様な優れた特性を有する微多孔膜を、成膜、延伸という簡便な工程で効率よく製造できる。

#### 【0061】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。

#### 【0062】実施例1

ポリエチレン（メルトインデックス：1.1g/10分、密度：0.954g/cm<sup>3</sup>）100重量部に対し

て、低分子量ポリエチレンワックス（粘度平均分子量：3000）5重量部を添加し、170℃で混練押出して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を、押出温度170℃、ドラフト比100でTダイ法により押出成形し、フィルムを得た。この未延伸フィルムを、押し出し方向と同一方向に、温度25℃、延伸倍率1.5倍で延伸した。次いで温度110℃、延伸倍率1.75倍で、低温延伸と同一方向に延伸して高温延伸を行った。次いでフィルムの延伸状態を保ったまま115℃で5分間熱固定を行い、厚み20μmの微多孔膜を得た。得られた微多孔膜は、延伸方向における平均細孔幅0.5μm、延伸方向に対して直交する方向における平均細孔幅0.05μm、ガーレー値43秒/10cm<sup>3</sup>、空孔率58%であった。

#### 【0063】実施例2

低分子量ポリエチレンワックスの添加量を、ポリエチレン100重量部に対して、8重量部とした以外は実施例1と同様にして、微多孔膜を得た。

#### 【0064】比較例

低分子量ポリエチレンワックスを添加することなく、実施例1と同様にして、微多孔膜を得た。

【0065】実施例1、2及び比較例で得られた延伸フィルムの融解開始温度を、示差走査熱量計を用いて、J1SK7121に規定する測定法に従って、10±1℃/分の昇温速度で測定した。結果を表に示す。

#### 【0066】

#### 【表1】

表

	融解開始温度 (℃)
実施例1	78
実施例2	76
比較例	85